

LIQUID CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP7018162
Publication date: 1995-01-20
Inventor: NAKAMURA SEIICHI; GOTO NORIAKI; INOUE SHUNEI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: C08L67/00; C08K3/04; C08L67/00; C08L25/18
- european:
Application number: JP19930163500 19930701
Priority number(s): JP19930163500 19930701

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7018162

PURPOSE: To obtain the subject composition which is useful as an engineering plastic because of its excellent heat resistance, fluidity, mechanical properties, dimensional accuracy, particularly reduced molding flash, lowered warpage and impact resistance. CONSTITUTION: 100 pts.wt. of a liquid-crystalline polyester and/or liquid-crystalline polyester amide both capable of forming anisotropic melt phase are combined with 1 to 300 pts.wt. of a graphite of more than 98% fixed carbon content, 80 to 95% crystallinity and 20 to 2,000µm average particle size to give the objective liquid-crystalline resin composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18162

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	P L A			
C 0 8 K 3/04	K J Q			
// (C 0 8 L 67/00 25: 18)				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-163500

(22) 出願日 平成5年(1993)7月1日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 中村 清一

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 後藤 典明

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 井上 俊英

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 液晶性樹脂組成物

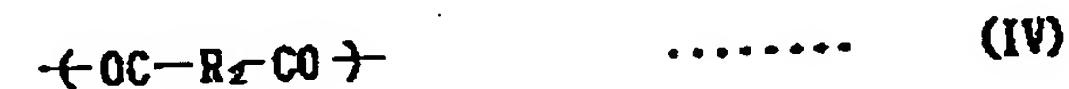
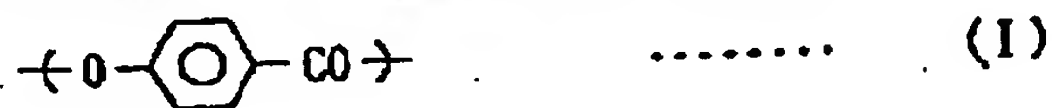
(57) 【要約】

【構成】 異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステルおよび／または液晶性ポリエステルアミド100重量部に対して固定炭素が98%以上で結晶化度が80～95%であり、かつ平均粒径が20μmを越えて2000μm以下である黒鉛1～300重量部を配合してなる液晶性樹脂組成物。

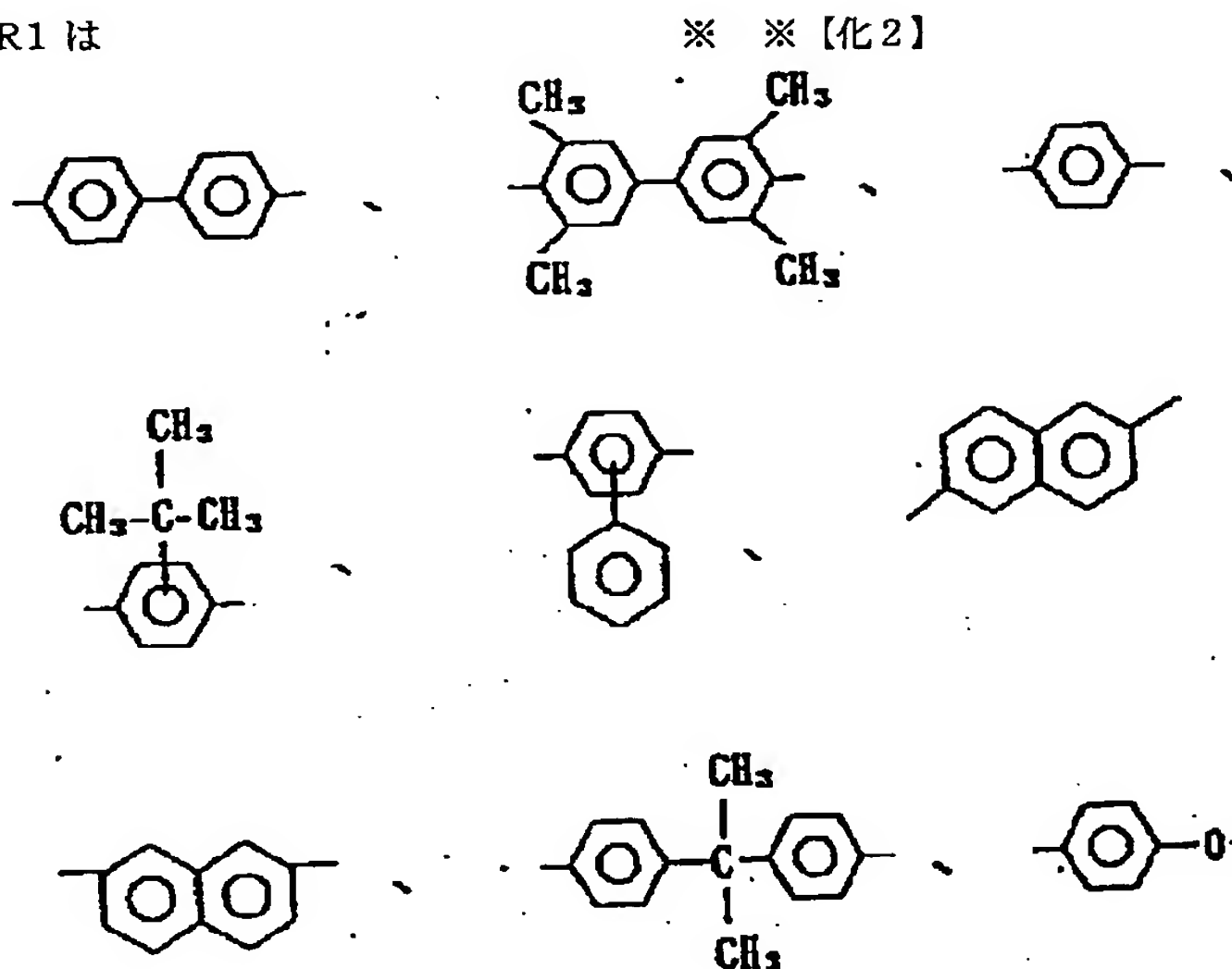
【効果】 本発明の液晶性樹脂組成物は、耐熱性、流動性、機械特性、寸法精度、耐摩耗性に優れ、とりわけ成形時の低バリ性、低ソリ性および耐衝撃性が均衡して優れるためエンジニアプラスチックとして有用な材料である。

【特許請求の範囲】

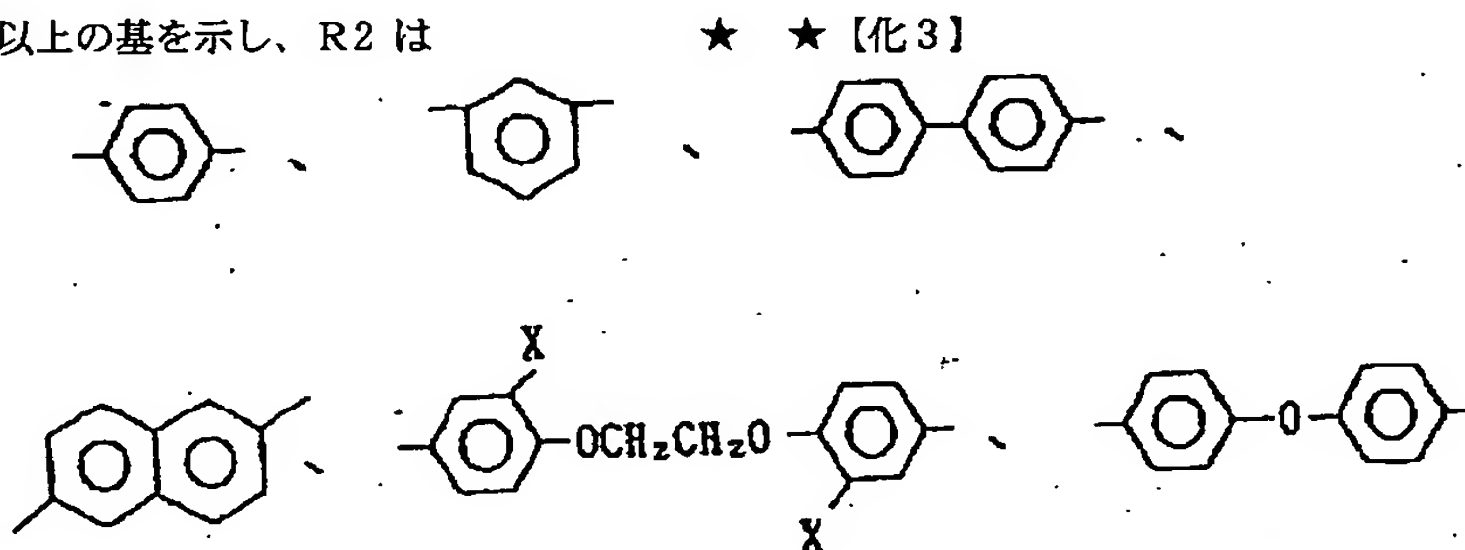
【請求項1】 (A) 異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステルおよび／または液晶性ポリエステルアミドから選ばれた1種以上の液晶性樹脂100重量部に対して、
(B) 固定炭素が98%以上で結晶化度が80～95%の範囲にあり、かつ平均粒径が20μmを越えて2000μm以下である黒鉛1～300重量部を配合してなる*



(ただし式中のR1は



から選ばれた一種以上の基を示し、R2は



から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示し、構造単位 [(II)+(III)] と構造単位(IV)は実質的に等モルである。)

【請求項3】 請求項1記載の液晶性樹脂組成物において
(A) 液晶性樹脂100重量部に対して、さらに有機臭

* 液晶性樹脂組成物。

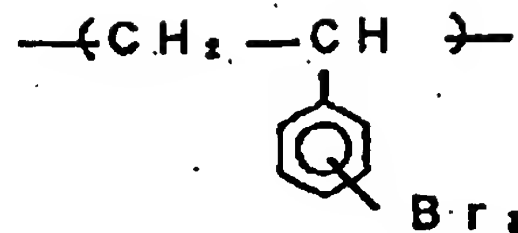
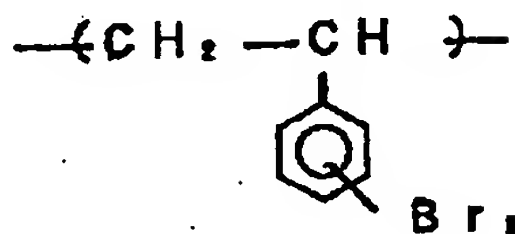
【請求項2】 (A) 液晶性樹脂が下記(I)、(II)、(IV)または(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなる液晶ポリエステルである請求項1記載の液晶性樹脂組成物。

【化1】

素化物0.5～60重量部を配合してなる液晶性樹脂組成物。

【請求項4】 有機臭素化物が臭素化スチレンモノマから製造した下記構造単位の1種以上を主要構成成分とする重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 120 \times 10^4$ のポリ臭

素化スチレンである請求項3記載の液晶性樹脂組成物。 * * 【化4】



【請求項5】 (A) 液晶性樹脂100重量部に対して、さらに充填剤200重量部以下を含有せしめてなる請求項1～3のいずれかに記載の液晶性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた耐熱性、機械的特性および耐摩耗性を有し、とりわけ優れた成形性（流動性）、寸法安定性（低ソリ性、低バリ性）および耐衝撃性が均衡して優れた成形品を与え得る液晶性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶性ポリマが優れた流動性と機械的性質を有する点で注目されている。

【0003】異方性熔融相を形成するポリマとしては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートと共重合した液晶性ポリマ（特開昭49-72393号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と共重合した液晶性ポリマ（特開昭54-77691号公報）、また、p-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸と共重合した液晶性ポリマ（特公昭57-24407号公報）、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭57-172921号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭64-33123号公報）などが開示されている。

【0004】しかしながら、これらの液晶性ポリマは流動方向と流動方向に直角方向の機械的強度および成形収縮率の差が大きく、すなわち機械的異方性および寸法異方性が非常に大きいという欠点を有することもよく知られている。特に、液晶性ポリマは流動性と機械的性質が優れているので薄肉の成形品として多く用いられるが、

成形品が薄肉になるほど異方性は大きくなるという問題点があった。これらの欠点を改良する方法としては例えばラバーダイジェスト27巻、8号、7～14頁（1975）には液晶性ポリマにガラス繊維を添加する方法、特開昭63-146959号公報には液晶性ポリマに異方性を改良する目的でマイカ、タルク、グラファイトに代表される板状粉体を配合する方法および特開昭64-38464号公報には機械的強度、耐熱性、成形性、寸法安定性、耐表面受傷性および異方性が緩和された無機フィラー含有共重合ポリエステルおよび共重合ポリエステルアミドが開示されているが精密成形品などの用途においては未だソリの発生などによる問題があり充分ではなかった。

【0005】また、液晶性ポリマは成形流動性が優れている上に成形時のバリの発生が他の樹脂に比較し小さくその成形加工性も注目されているが複雑な形状の成形品などではその形状によってバリの抑制効果が不十分であったりして、精密成形品用途などにおいて十分な寸法精度が得られないなどの問題があった。

【0006】よって本発明は、上述の問題を解消し、優れた耐熱性、機械的特性および耐摩耗性を有し、とりわけ優れた低ソリ性、低バリ性および耐衝撃性が均衡して優れた成形品を与え得る精密成形加工性に優れた液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0007】

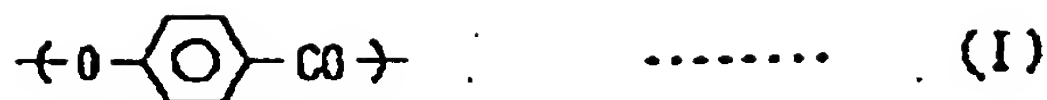
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は (A) 異方性熔融相を形成する液晶性ポリエステルおよび/または液晶性ポリエステルアミドから選ばれた1種以上の液晶性樹脂100重量部に対して、(B) 固定炭素が98%以上で結晶化度が80～95%の範囲にあり、かつ平均粒径が20μmを越えて2000μm以下である黒鉛1～300重量部を配合してなる液晶性樹脂組成物、(A) 液晶性樹脂が下記(I)、(II)、(IV)または(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなる液晶性ポリエステルである上記液晶性樹脂組成物、

【化5】

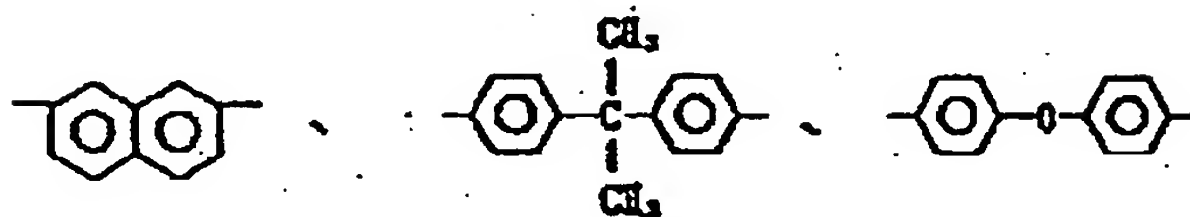
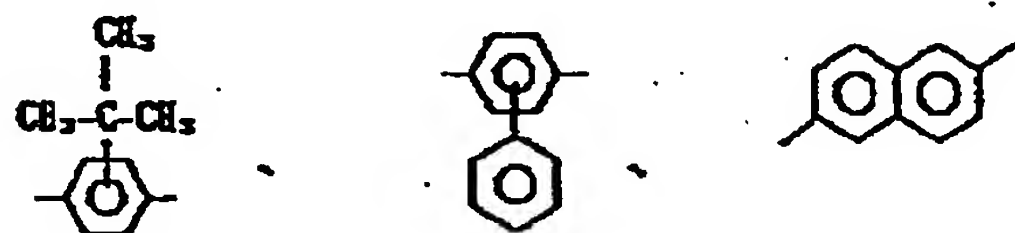
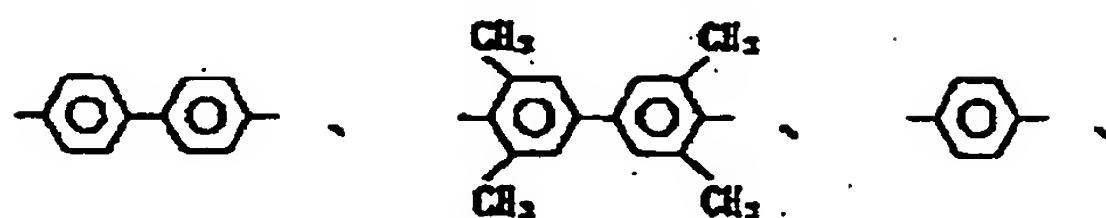
5

6



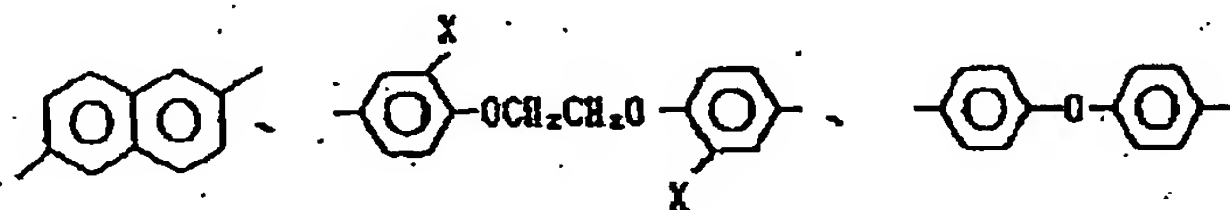
(ただし式中のR1 は

* 10 * 【化6】



から選ばれた一種以上の基を示し、R2 は

※ ※ 【化7】



から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示し、構造単位【(II)+(III)】と構造単位(IV)は実質的に等モルである。)上記の液晶性樹脂組成物において(A)液晶性樹脂100重量部に対しさらに有機臭素化物0.5~60重量部を配合してなる液晶性樹脂組成物、有機臭素化物が臭素化スチレ★

★モノマから製造した下記構造単位の1種以上を主要構成成分とする重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1.20 \times 10^4$ のポリ臭素化スチレンである上記液晶性樹脂組成物、

【化8】



および(A)液晶性樹脂100重量部に対し、さらに充填剤200重量部以下を含有せしめてなる上記液晶性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】本発明で用いる液晶性樹脂において異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステルおよび液晶性ポリエステルアミドとは、芳香族オキシカルボニル単位、芳

香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステルであり、また、上記構造単位と芳香族イミノカルボニル単位、芳香族ジイミノ単位、芳香族イミノオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成する液晶ポリエステ

ルアミドである。異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステル为例としては、好ましくは上記の(I)、(II)、(IV)または(1)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなる異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステルなどが挙げられる。

【0010】上記構造単位(I)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位であり、構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位(III)はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。

【0011】また、液晶性ポリエステルアミドの例としては、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶性ポリエステルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した液晶性ポリエステルアミド(特開昭64-33123号公報)などが挙げられる。本発明に好ましく使用できる液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)、(II)、(IV)または(I)、(II)、(III)、(IV)からなる共重合体であり、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。

【0012】すなわち、上記構造単位(III)を含む場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位[(I)+(II)]は[(I)+(II)+(III)]の60~95モル%が好ましく、75~93モル%がより好ましい。また、構造単位(III)は[(I)+(II)+(III)]の40~5モル%が好ましく、25~7モル%がより好ましい。また、構造単位(I)/(II)のモル比は耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは75/25~95/5であり、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(IV)は構造単位[(II)+(III)]と実質的に等モルである。

【0013】一方、上記構造単位(III)を含まない場合は流動性の点から上記構造単位(I)は[(I)+(II)]の40~90モル%であることが好ましく、60~88モ

ル%であることが特に好ましく、構造単位(IV)は構造単位(II)と実質的に等モルである。

【0014】なお、本発明で好ましく使用できる上記液晶性ポリエステルの重縮合する際には上記構造単位(I)~(IV)を構成する成分以外に3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0015】本発明において使用できる上記液晶性樹脂の製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0016】例えば、上記好ましく用いられる液晶性ポリエステルの製造において、上記構造単位(III)を含まない場合は(1)および(2)、構造単位(III)を含む場合は(3)の製造方法が好ましく挙げられる。

【0017】(1) p-アセトキシ安息香酸および4,4'-ジアセトキシビフェニル、4,4'-ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0018】(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0019】(3) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルの存在下で(1)または(2)の方法により製造する方法。

【0020】これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を添加した方が好ましいときもある。

【0021】本発明に使用できる上記液晶性樹脂は、ペ

ンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能なものもあり、その際には0.1g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.5以上が好ましく、特に上記構造単位(III)を含む場合は1.0~3.0dl/gが好ましく、上記構造単位(III)を含まない場合は2.0~10.0dl/gが好ましい。

【0022】また、本発明における液晶性樹脂の熔融粘度は10~20,000ポイズが好ましく、特に20~10,000ポイズがより好ましい。

【0023】なお、この熔融粘度は融点(Tm)+10℃の条件で、ずり速度1,000(1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0024】ここで、融点(Tm)とは示差熱量測定によりポリマを室温から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度Tm₁の観測後、Tm₁+20℃の温度まで昇温し、同温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度を指す。

【0025】本発明に使用する黒鉛としては固定炭素が98%以上で結晶化度が80~95%の範囲にあり、平均粒径は20μmを越えて2000μm以下であることが重要である。

【0026】固定炭素は98%以上、特に98.2%以上、さらに99%以上が好ましく、98%未満では樹脂の衝撃性が低下し好ましくない。

【0027】結晶化度は80~95%、82~94%が好ましく、80%未満ではソリおよびバリの緩和効果が発現せず好ましくない。また95%を越えると樹脂の衝撃性が低下しいずれも好ましくない。

【0028】該黒鉛の平均粒径は20μmを越えて2000μm以下であることが必要であり、25~1000μmが好ましく、30~500μmが特に好ましい。平均粒径が20μm以下では摩擦・磨耗特性は優れているが寸法異方性および成形時のバリ発生抑制効果および成形品のソリ緩和効果が十分でなく好ましくない。2000μmを越えると成形時の流動性が不良になるばかりか機械物性の低下および外観が不良となり好ましくない。

【0029】上記黒鉛の添加量は液晶性樹脂100重量部に対して1~200重量部、好ましくは3~100重量部、特に好ましくは5~80重量部の範囲である。添加量が1重量部未満ではバリ発生抑制効果および成形品のソリ緩和効果が発現されず、200重量部を越えると、成形品外観が損なわれるばかりか、機械特性が低下するためいずれの場合も好ましくない。

【0030】黒鉛には、大別して天然黒鉛と人造黒鉛があるが、本発明においては例えば石油コークスまたは石炭コークスを原料とし、これにタール・ピッチなどを加え、約800℃で一次焼成し、さらに約2400~30

00℃に、加熱して黒鉛化する方法で製造される人造黒鉛を用いることが特に好ましい。

【0031】黒鉛の固定炭素の測定は黒鉛粉末約10gをろつばに取り、該黒鉛の重量(Aを精秤し、ついで815℃に設定した炉中で燃焼せしめ、ついで室温まで冷却後燃焼残滓の重量(B)を精秤し、下記式により求めたものである。

【0032】固定炭素(%)=(B)/(A)×100
また、黒鉛の結晶化度(P)はWARRENの実験式下記(1)の結晶配列度(P₁)を百分率で表したもので、

$$d_0 = 3.354 \cdot P_1 + 3.44 (1 - P_1) \dots (1)$$

d₀: 黒鉛結晶の平均層間間隔(オングストローム)

格子定数(C₀)=2×d₀として結晶化度(P)は(2)式で計算される。

$$【0033】結晶化度(P) = (6.88 - C_0) / 0.173 (\%)$$

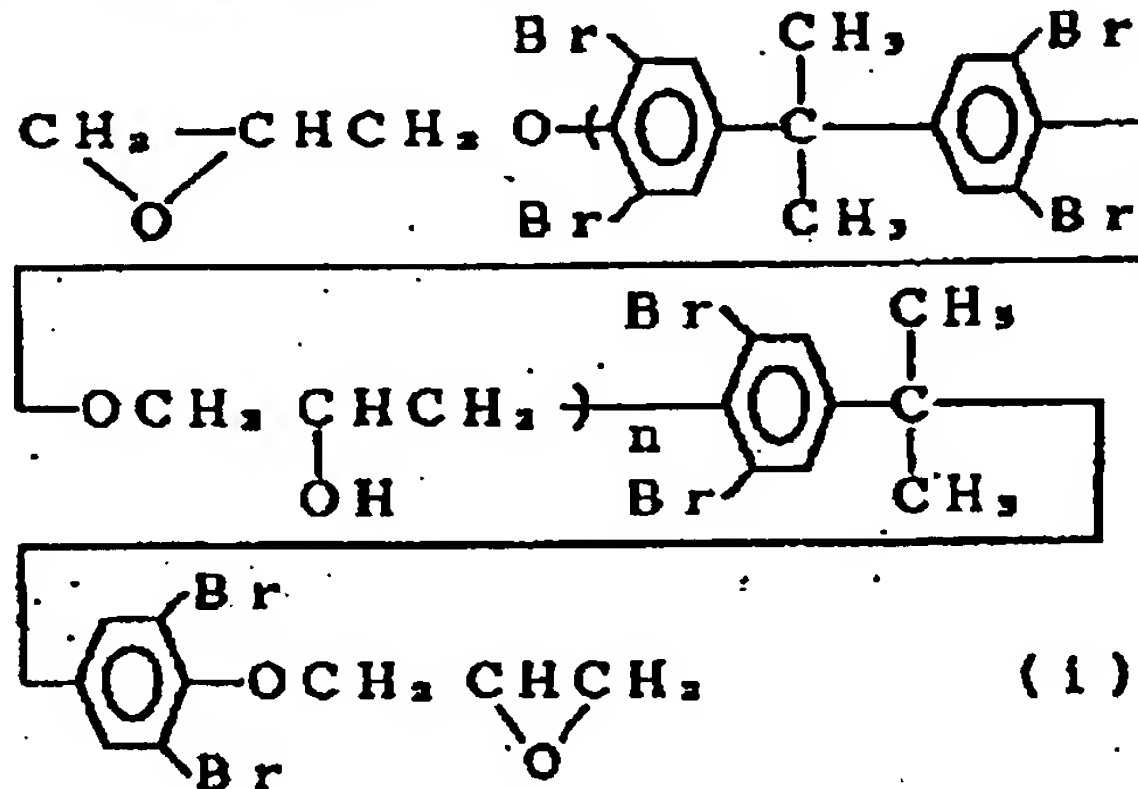
ここにおいて黒鉛結晶の平均層間間隔(d₀)はX線回折法により求められ、具体的には黒鉛粉末を20mm×18mm×2mmのアルミニウム製の試料ホルダーに詰め、理学電機社製のX線回折装置にてシリコンを標準サンプルとして反射法で測定した値である。

【0034】なお、本発明に使用する上記の黒鉛はその表面を公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤)などで処理して用いることもできる。

【0035】本発明において使用される有機臭素化合物は、通常難燃剤として使用されている公知の有機臭素化合物を含み、特に臭素含有量20重量%以上のものが好ましい。具体的にはヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ビス(ペンタブロモフェノキシ)エタン、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、テトラブロモビスフェノールAなどの低分子量有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート(例えば臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールAとの共重合体)、臭素化エポキシ化合物(例えば臭素化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるものエポキシ化合物)、ポリ(臭素化ベンジルアクリレート)、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールA、塩化シアヌルおよび臭素化フェノールの縮合物、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリα-メチルスチレンなどのハロゲン化されたポリマーやオリゴマーあるいは、これらの混合物が挙げられ、なかでもエチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、臭

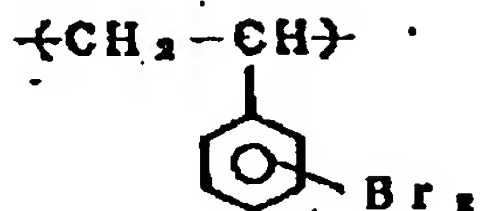
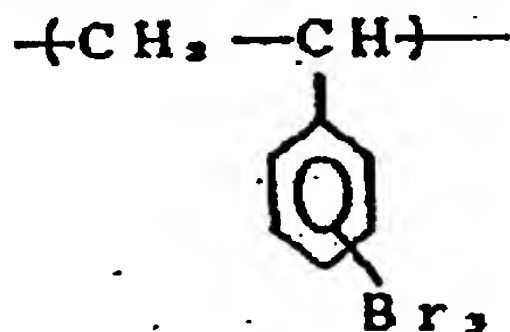
素化エポキシオリゴマーまたはポリマー、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレンが最も好ましく使用できる。

【0036】上記の好ましい有機臭素化物についてさら*



上記一般式 (i) 中の重合度 n は好ましくは 15 以上、さらに好ましくは 50 ~ 80 である。

【0038】本発明に用いる臭素化ポリスチレンとしてはラジカル重合またはアニオン重合によって得られたポリスチレンを臭素化することによって製造された臭素化ポリスチレンおよび架橋臭素化ポリスチレン、あるいは臭素化スチレンモノマをラジカル重合またはアニオン重合、好ましくはラジカル重合によって製造された (ii) ※



ここでいう臭素化スチレンモノマとはスチレンモノマ 1 個あたり、その芳香環に 2 ~ 3 個の臭素原子が置換反応により導入されたものが好ましく、二臭素化スチレンおよび/又は三臭素化スチレンの他に一臭素化スチレンなどを含んでいてもよい。

【0040】上記ポリ臭素化スチレンは二臭素化スチレンおよび/又は三臭素化スチレン単位を 60 重量%以上含有しているものが好ましく、70 重量%以上含有しているものがより好ましい。二臭素化スチレンおよび/又は三臭素化スチレン以外に一臭素化スチレンを 40 重量%以下、好ましくは 30 重量%以下共重合したポリ臭素

*に詳しく述べると、臭素化エポキシポリマーとしては下記一般式 (i) で表わされるものが好ましい。

【0037】

【化9】

20 ※および/又は (iii) 式で表わされる臭素化スチレン単位を有するポリ臭素化スチレンなどが挙げられるが、とりわけ臭素化スチレンモノマから製造した下記 (ii) および/又は (iii) 式で示される構造単位を主要構成成分とする重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 120 \times 10^4$ のポリ臭素化スチレンが好ましい。

【0039】

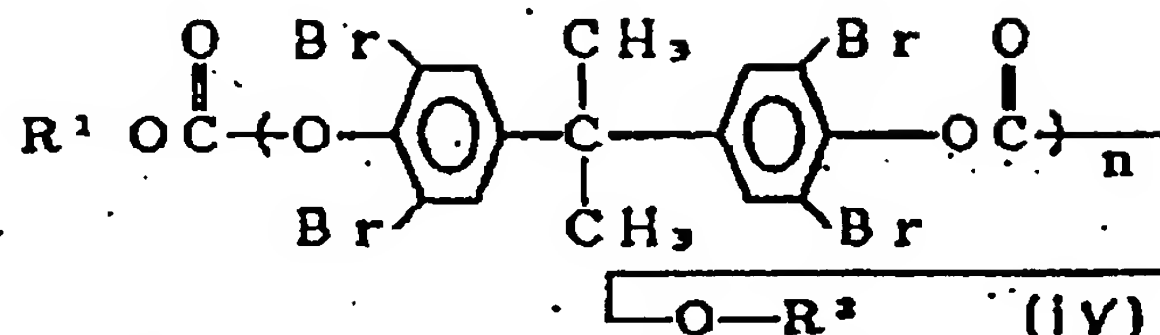
【化10】

40 化スチレンであってもよい。このポリ臭素化スチレンの重量平均分子量は $1 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ がより好ましい。重量平均分子量が 1×10^3 未満では、成形滞留時の機械的特性、半田耐熱性の低下が大きく、 120×10^4 より大きい場合には、本発明の組成物の流動性が不良となる傾向がある。なお、この重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフを用いて測定した値であり、ポリスチレン分子量基準の相対値である。

【0041】架橋臭素化ポリスチレンとしては、ジビニルベンゼンで架橋された多孔質ポリスチレンを臭素化したポリスチレンが好ましい。

【0042】臭素化ポリカーボネートとしては、下記一般式 (iv) で表わされるものが好ましい。

* 【0043】
* 【化11】



(R¹、R²は置換あるいは無置換のアリール基を示し、p-tert-ブチルフェニル基が最も好ましい。) 上記一般式 (iv) 中の重合度nとしては4以上のものが好ましく、8以上のもの、とりわけ8~25がより好ましく使用できる。

【0044】これらの有機臭素化合物の配合量は、液晶性樹脂100重量部当り、0.5~60重量部、特に1~30重量部が好適である。

【0045】また、本発明の液晶性樹脂組成物において有機臭素化合物は組成物中に平均径2.5μm以下で分散していることが好ましく、2.0μm以下で分散していることがより好ましい。

【0046】さらに、本発明の組成物には、強化剤、充填剤を併用することが好ましく、強化剤、充填剤の例としては、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミック繊維、ポロンウイスキー繊維、アスベスト繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタン、二硫化モリブデン、等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。又、これらの充填剤、についてもシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されたものを用いてもよい。

【0047】充填剤を添加する場合、その添加量は、液晶性樹脂100重量部に対して200重量部以下であり、5~150重量部が好ましく、10~100重量部が特に好ましい。

【0048】また、本発明の液晶性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤(たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など)、紫外線吸収剤(たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および離型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど)、染料(たとえばニグロシンなど)および顔料(たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど)を含む着色剤、可塑剤、難燃助剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の

10 熱可塑性樹脂(フッ素樹脂など)を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0049】本発明の液晶性樹脂組成物は熔融混練により製造することが好ましく、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、200~400℃の温度で熔融混練して組成物とすることができる。

【0050】かくして得られる本発明の液晶性樹脂組成物は射出成形、押出成形、ブロー成形などの通常の成形方法により優れた耐熱性、成形性、機械的特性、表面外観を有し、とりわけ異方性の小さい機械的特性を有する三次元成形品、シート、容器、パイプなどに加工することが可能であり、例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品; VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品; オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースパーサ

一、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品、その他各種用途に有用である。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【0052】参考例1

p-ヒドロキシ安息香酸994重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル126重量部、テレフタル酸112重量部、固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート216重量部及び無水酢酸960重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させ樹脂(A)を得た。この樹脂の融点(Tm)は314℃であり、324℃、ずり速度1000/秒での熔融粘度は400ポイズであった。

*

表1

品種	構 造
FR-1	二臭素化スチレン80重量%、一臭素化スチレン15重量%、三臭素化スチレン5重量%を含有したモノマを重合して得たポリ臭素化スチレン(臭素含有量59%) 重量平均分子量 30×10^4
FR-2	三臭素化スチレンモノマを重合して得たポリ臭素化スチレン(臭素含有量68%) 重量平均分子量 30×10^4
FR-3	ポリスチレンを臭素化して得た二臭素化ポリスチレン(臭素含有量60%) 重量平均分子量 26×10^4
FR-4	ポリスチレンを臭素化して得た三臭素化ポリスチレン(臭素含有量68%) 重量平均分子量 25×10^4

実施例1～8、比較例1～9

*【0053】参考例2

p-ヒドロキシ安息香酸994重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル222重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン147重量部、無水酢酸1078重量部およびテレフタル酸299重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させ樹脂(B)を得た。この樹脂の融点(Tm)は336℃であり、346℃、ずり速度1000/秒での熔融粘度は520ポイズであった。

10 【0054】参考例3

特開昭49-72393号公報に従って、p-アセトキシ安息香酸1296重量と固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート346重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み重縮合を行い、樹脂(C)を得た。この樹脂の融点(Tm)は283℃であり、293℃、ずり速度1000/秒での熔融粘度は1200ポイズであった。

【0055】参考例4

20 特開昭54-77691号公報に従って、p-アセトキシ安息香酸921重量部と6-アセトキシナフトエ酸435重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、樹脂(D)を得た。この樹脂の融点(Tm)は283℃であり、293℃、ずり速度1000/秒での熔融粘度2000ポイズであった。

【0056】参考例5

本発明に用いた臭素化ポリスチレンの構造を表1に示す。

【0057】

【表1】

50 参考例1～4で得た液晶性樹脂および表2に示した各種

黒鉛を表2の割合でドライブレンドした後、シリンダ温度を各々の液晶性樹脂の融点に設定した44mmφの2軸押出機を用いて熔融混練してペレットとした。

【0058】このペレットを住友ネスツールプロマット40/25射出成形機（住友重機械工業（株）製）に供し、シリンダ温度を融点+10℃、金型温度90℃の条件で耐衝撃強度はIzod衝撃試験片を成形し、該成形品を用いてASTM D256に準じてIzod衝撃強度を測定した。

【0059】また、東芝IS55EPN射出成形機（東芝機械プラスチックエンジニアリング（株）製）を使用してシリンダ温度を融点+10℃、金型温度90℃、表2に示した射出圧力の条件でサイズが幅8mm×高さ10mm×長さ100で厚さが0.8mmの箱型成形品であつ*

*て、底部に直径450μmの穴をゲート側から等間隔に50個に設けた成形品を成形し、ゲート側から10番目の穴に発生する成形バリを投影器を通して観察し、バリの最大量を図1のように測定し、バリの評価を行った。また、同成形品の側部に発生する成形ソリを図2のように測定しソリの評価を行った。

【0060】図1は実施例で成形した箱型成形品の概略斜視図およびその底部の直径450μmの穴の拡大図とその最大バリ発生量の測定位置を示したものである。図2は実施例で成形した箱型成形品の概略斜視図とその成形ソリの測定位置を示したものである。これらの結果を表2に示した。

【0061】

【表2】

表2

		液晶性ポリマ		黒鉛				耐衝撃性	成形バリ		成形ソリ
		種類	配合量	固定炭素	結晶化度	粒子径	配合量	Izod 衝撃強度	最大バリ発生量 μm		ソリ量 mm
									射出圧力 (MPa)		
									49	69	
実施例	1	A	100	99.5	90	25	30	180	< 5	23	0.11
	2	A	100	99.5	90	75	30	173	< 5	19	0.08
	3	A	100	99.5	90	105	30	171	< 5	18	0.07
	4	A	100	99.5	90	750	30	170	< 5	15	0.07
	5	A	100	98.5	84.5	43	30	188	< 5	21	0.94
	6	B	100	99.5	90	105	30	145	7	35	0.08
	7	C	100	99.5	90	105	30	135	7	35	0.08
	8	D	100	99.5	90	105	30	115	7	35	0.08
比較例	1	A	100	99.5	90	7	30	182	55	105	0.30
	2	A	100	99.5	90	105	0.5	202	80	150	0.51
	3	A	100	99.5	90	105	350	21	流動性不良で成形できず		
	4	A	100	98.7	97	24	30	61	80	114	0.32
	5	A	100	93.2	75	3	30	120	70	133	0.45
	6	A	100	—	—	—	—	510	89	155	0.51
	7	B	100	—	—	—	—	450	81	157	0.52
	8	C	100	—	—	—	—	430	92	175	0.58
	9	D	100	—	—	—	—	660	81	172	0.55

注) 実施例1～8、比較例1～3で使用した黒鉛は人造黒鉛、比較例4で使用した黒鉛は天然鱗片状黒鉛、比較例5で使用した黒鉛は天然土状黒鉛である。

実施例10～11

実施例3において更に参考例5に示した有機臭素化合物を液晶性樹脂100重量部に対し表3に示した割合に配合した以外は実施例3と同様にして組成物のペレットを製造した。このペレットを住友ネスツール射出成形機プロマット40/25（住友重機械工業（株）製）に供し、シリンダ温度を融点+10℃、金型温度を90℃の条

件にて0.5mm（厚み）×12.7mm×127mmの燃焼試験片を成形し、該燃焼試験片を用いてUL94規格に従い垂直型燃焼テストを実施し、難燃性を評価した以外は実施例3と同様に行った。これらの結果を表3に示した。

【0062】

【表3】

表 3

	液晶性ポリマ		黒鉛				有機臭素化合物		耐衝撃性	成形バリ		燃 焼 性	成形ソリ	
	種類	配合量	固定炭素	結晶化度	粒子径	配合量	種類	重量部		I z o d 衝撃強度	最大バリ発生量 μ m			
		重量部	%	μ m	重量部			J / m	49	69	UL-94	ソリ量 mm		
実 施 例	10	A	100	99.5	90	105	30	FR-1	3	158	< 5	17	V-0	0.08
	11	A	100	99.5	90	105	30	FR-2	3	145	< 5	17	V-0	0.08
	12	A	100	98.5	90	105	30	FR-3	3	110	< 5	19	V-0	0.08
	13	A	100	99.5	90	105	30	FR-4	3	108	< 5	19	V-0	0.09

【0063】

【発明の効果】本発明の液晶性樹脂組成物は液晶性樹脂の有する優れた耐熱性、流動性、機械特性を損なうことなく、耐摩耗性にも優れ、とりわけ優れた低バリ性、低ソリ性および耐衝撃性が均衡して優れた成形品を与えられるので電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連機器など、その他各種用途に好

適な材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例で成形した箱型成形品の概略斜視図とその成形ソリの測定位置を示した図である。

【図2】図2は実施例で成形した箱型成形品の概略斜視図とその成形ソリの測定位置を示した図である。

【図1】

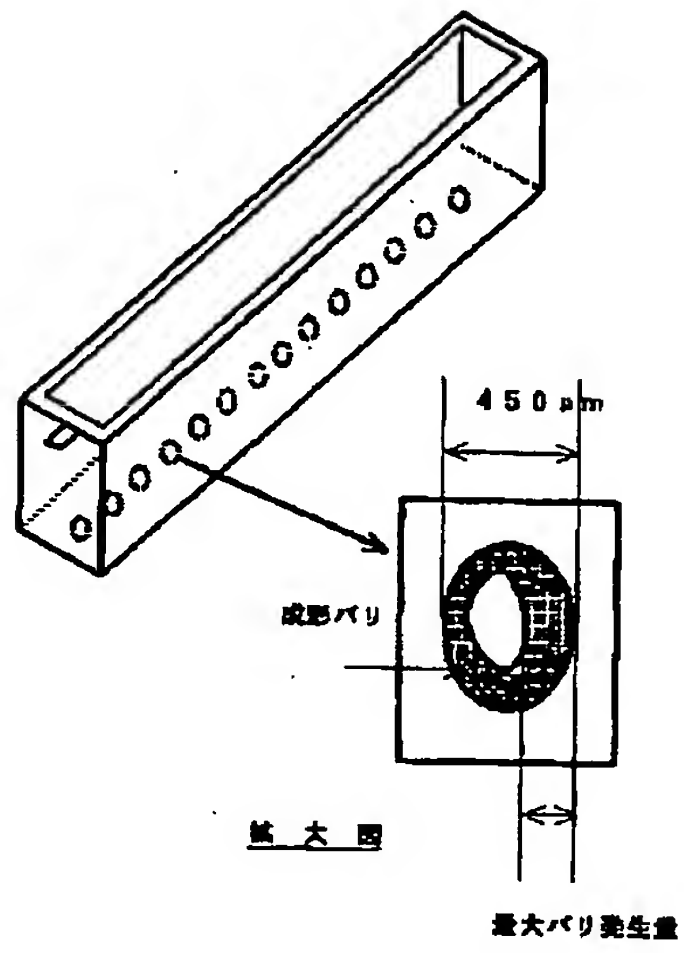


図1

【図2】

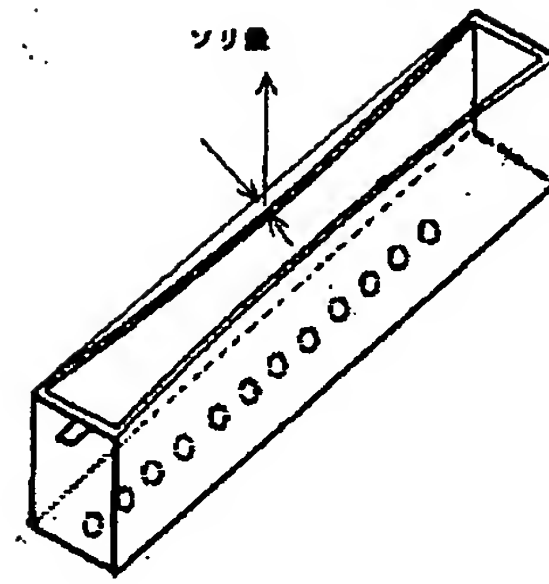


図2